

⑫ 公開特許公報(A)

平3-198953

⑤Int. Cl.⁵

B 22 D 11/10

識別記号

3 1 0 J
K
3 1 0 G

庁内整理番号

6411-4E
8823-4E
6411-4E※

④公開 平成3年(1991)8月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 溶鋼中の介在物除去用耐火材

②特 願 平1-338093

②出 願 平1(1989)12月28日

⑦発明者 山村 英明 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

⑦発明者 松崎 孝文 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

⑦発明者 麻生 誠二 大分県大分市大字西ノ洲1番地 新日本製鐵株式会社大分製鐵所内

⑦出願人 ハリマセラミックス株式会社 兵庫県高砂市荒井町新浜1-3-1

⑦出願人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

④代理人 弁理士 吉島 寧

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

溶鋼中の介在物除去用耐火材

2. 特許請求の範囲

(1) 重量割合でCaOを9~90%、MgOを9~80%、CaF₂を0.1~15%を主成分としてなることを特徴とする溶鋼中の介在物除去用の耐火材。

(2) 粒子表面にCaCO₃層を形成した石灰質クリンカー30~95%、ホタル石を0.1~20%と、残部がマグネシアクリンカー、石灰石、ドロマイトクリンカー、スピネルクリンカーより選ばれる一種または二種以上を主材とした配合物と、適量の結合剤よりなることを特徴とした溶鋼中の介在物除去用の耐火材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は溶鋼中に懸濁する非金属介在物を吸着除去(以下単に除去と称する)する耐火材として溶鋼容器例えばタンディッシュの内張り構造、堰、添加用の粒状または板状の耐火材等に使用する石

灰質耐火材に関する。

(従来の技術)

石灰質は溶鋼中に溶出しても溶鋼を汚染しないことに加えて溶鋼中の介在物を吸着し、鋼の清浄化に極めて効果的であり、従来より石灰質の耐火材を溶鋼中に設置することによって溶鋼中の非金属介在物の吸着分離を促進することが提案されている。その石灰質耐火材の材質として例えば特開昭62-7664号公報が示されている。

溶鋼の連続鋳造において、取鍋内の溶鋼中にスラグ、脱酸生成物、耐火物より起因する非金属介在物が懸濁していると、その一部はタンディッシュ内で浮上できずに浸漬ノズル内に流入してノズル閉塞の原因となったり、鋳型内に流入して鋳片の表面欠陥や内部欠陥の原因となったりする。このため従来より非金属介在物の低減を目的とした種々の対策、すなわちタンディッシュの大型化、ガスシール、堰の設置、非金属介在物吸着耐火材の使用等が提案されている。このタンディッシュにおける非金属介在物を吸着する方法としては、

例えば特開昭59-189050号公報に石灰質耐火材を使用することが提案されている。

一方、石灰質耐火材は水分との反応による消化 $[CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2]$ の問題が実用化の最大のネックになっている。そこで例えば、特開昭61-36178号公報に見られるように、 CO_2 ガス雰囲気下の加熱によって表面に $CaCO_3$ 薄膜を形成した耐消化性の石灰質クリンカーを使用し、この問題を解決している。

(発明が解決しようとする課題)

最近の鋼の高級化指向により、石灰質耐火材の非金屬介在物の除去の機能を更に向上させることが強く望まれている。

また、注入初期や取鋼交換時といった非定常部に非金屬介在物が増加して、品質が悪化しており、この部分の溶鋼を定常部と同様の品質にする必要があるが、従来の石灰質耐火物の使用方法ではこの非定常部にだけ高い介在物吸着効果を得ることはできなかった。

石灰質耐火材において有機繊維等の繊維物質を

添加し、連続気孔を形成させ、溶鋼との接触面積を拡大することで介在物吸着除去を促進させることが知られている。しかし、繊維物質の添加による介在物除去の効果は小さく、繊維物質の径を太くしたり、添加量を増すこと等を行えば効果が大きくなるが、繊維物質は分散性が悪いのでその添加量は自ずと限界があり、しかも多量の添加は耐食性を低下させる。

(課題を解決するための手段)

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、

重量割合で CaO を9～90%、 MgO を9～80%、 CaF_2 を0.1～15%を主成分としてなることを特徴とする溶鋼中の介在物除去用の耐火材または、粒子表面に $CaCO_3$ 層を形成した石灰質クリンカー30～95%、ホタル石を0.1～20%と残部がマグネシアクリンカー、石灰石、ドロマイトクリンカー、スピネルクリンカーより選ばれる一種または二種以上を主材とした配合物と、適量の結合剤よりなることを特徴とする溶鋼中の介在物除去用耐火材。

また、前記結合剤が水ガラスである前記各耐火材であり、この耐火物を種々の形態でタンディッシュ内に設置して連続鋳造のタンディッシュの溶鋼と接触させることにより溶鋼中の主にアルミナ系介在物を除去するものである。

(作用)

本発明者らは上記課題の解決を目的として種々の実験・検討を繰り返した。なお、以下で示す%はすべて重量%とする。

第1表の実施例1の配合組成において、ホタル石の割合を CaF_2 換算で変化させた配合物を厚さ40mmに成形した試験片上に Al_2O_3 純度99%のアルミナ粉10gを乗せ、1550℃で10分間加熱した後、試験片の Al_2O_3 含有率を化学分析によって調査した結果、第1図に示すように CaF_2 を添加することによりアルミナの吸収量が増加し、これが CaF_2 含有量が高いほど大きいことを発見した。これらの耐火物はコーティング材や堰に成形しても良く、粒状やボード状に成形してもよい。また、石灰質の耐火材の表面に塗布してもよい。

本発明の耐火材における組成配分の観点から説明すると、 CaO 量は9%未満では介在物除去効果が得られず、90%を越えると耐消化性および耐食性に劣る。

また、 CaF_2 の添加の主目的は上記の通りであるが、耐消化性を向上させる効果も持つ。一方、 CaF_2 の添加量を増加させると耐食性が低下し、20%以上の CaF_2 を含む耐火材自体が溶融してしまう。耐食性の要求されるコーティング材や堰の場合には、耐食性も考慮した適正な CaF_2 添加量は0.1～10%であり、耐食性や強度の要求されない粒状耐火材や塗布材の場合には0.1～15%でよい。

タンディッシュのコーティングに使用する際には、必要に応じて施工水分を添加し、内張り表面に10～30mm程度の厚さにコテ塗りあるいは吹き付ける。

本発明の耐火材を粒状にすることによって表面積を大きくして介在物吸着効果を大きくすることが可能である。粒は2mmより小さいと浮上しにくくなり、鱗片にまで持ち来されて欠陥となること

がある。一方、50mmより大きいと表面積が小さくなり介在物除去効果が小さくなる。

また、板状に成形して溶鋼表面に浮上させることによって浮上してきた介在物を吸着し、浮上した介在物の再巻き込みを防ぐと共に、保温効果や断気効果が得られる。20mmより薄いと保温効果が得られない。

本発明の耐火材を石灰質耐火材の表面に塗布すると、表面に CaF_2 含有層ができて介在物吸着効果が向上するが、耐火材自体の耐食性は CaF_2 を含有していないものと同様になる。その厚みは0.1~2mmでよい。薄いと効果がなく、厚くなると溶け出して介在物になりやすく、好ましくない。

ホタル石は CaF_2 を主成分とする鉱物であり、これを添加することにより CaF_2 含有と同様の効果を得ることができる。

本発明で使用する石灰質クリンカーの化学組成は、 MgO を70%以下含有する組成にして耐消化性を維持させるのが好ましい。これは、 MgO で CaCO_3 層が補強され、粒子同士の接触によっても CaCO_3

層が剥離しにくいと思われる。この場合、 MgO が70%を越えると、その分 CaO 量が減少するので介在物除去効果が不十分となる。一方、 MgO が持つ CaCO_3 の補強効果を充分得ようとする、 MgO の下限は7%である。

一方、原料配合の観点で説明すると、マグネシアクリンカー、石灰石、ドロマイトクリンカー、スピネルクリンカーは、耐触性あるいは耐消化性の効果を持つ。この効果を得るために、その割合は5~70%とする。マグネシアクリンカー、石灰石、ドロマイトクリンカー、スピネルクリンカーは溶鋼中に溶出しても溶鋼汚染源とならないので、前記石灰質クリンカーが持つ溶鋼清浄化の効果を損なうこともない。マグネシアクリンカーのかさ比重は通常2.5~3.5であるが、かさ比重が例えば1~2程度の軽量品を使用してもよい。

結合剤は、例えばケイ酸塩、リン酸塩、塩化物、水硬化セメント、天然・合成のりなどから選ばれる一種または二種以上を使用する。その割合は骨材配合全体に対して外掛けで1~15%が望ましい。

このように結合材の種類は限定されるものではないが、その中でも特に水ガラスに限定すると、耐食性がさらに向上する効果がある。これは石灰質クリンカーの表面の CaCO_3 層の一部が剥離しても、水ガラスの成分である珪酸アルカリ塩が粒子表面を覆うことで、施工水分と CaO との直接の接触を阻止するためと思われる。粉末珪酸アルカリ塩のように粉末状のものは施工水分に充分溶解されないためか、同じ珪酸アルカリ塩であっても水ガラスが持つ前記効果は得られない。

本発明ではさらに繊維物質を配合してもよく、繊維物質としては例えば木綿、化繊、パルプ、紙などの有機短繊維、セラミックファイバー、石綿、セピオライトなどの無機短繊維、鉄、ステンレス、アルミニウムなどの金属短繊維から選ばれる一種または二種以上を用いる。その割合は有機短繊維では例えば0.01~5%、無機短繊維では0.1~5%、金属短繊維では1~10%とする。

本発明の耐火材は前述の本発明の効果を阻害しない範囲であれば、さらに、例えば金属粉、気泡

剤、粘土、消石灰、耐火性原料などを添加してもよい。

(実施例)

第1表は、各例で使用した耐火材の化学組成および配合組成とその試験結果である。

ここで、耐消化性は $40 \times 40 \times 160\text{mm}$ に成形した試験片を、電気炉中で 110°C で24時間加熱した後、消化による膨張を線変化率によって求めた値であり、正の値は膨張を表す。

また、耐食性は、使用後の耐火材の残存厚を測定して実施例6の残存厚を1.00とした指数で表した値であり、数値が小さいほど耐食性に優れている。

第2表は、各例で使用した石灰質クリンカー、マグネシアクリンカー、軽焼マグネシアクリンカー、石灰石、ドロマイトクリンカーおよびホタル石の化学組成である。

第3表は、各例で使用した鋼の化学組成である。
例1

第2図に示す深さ約1200mm、幅約1500mm、長

さ約7500mmで容量約60tonのタンディッシュ1において、その内壁に対して第1表の耐火物よりなるにコーティング材5を厚さ30mmに設けると共にタンディッシュ1内に第1表の耐火物よりなる堰8を設置した。このタンディッシュに第3表に示す成分の低炭素アルミキルド鋼の溶鋼3を4チャージ(340ton/チャージ、以下同じ)注入し、連続鋳造を行った。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査した。その結果を第1表の例1の欄に示す。CaF₂を添加すると介在物量が減少し、CaF₂量が増えるにしたがって介在物量が減少する。

一方、CaF₂が増加すると耐食性は低下したが、CaF₂10%以下では溶損量は実際の使用上問題ない程度であった。

例2

第3図に示すように第1表に示す組成の耐火材を粒状6に成形せしめたものをタンディッシュ溶鋼3表面に600kg浮遊させ、低炭素アルミキルド鋼の4チャージを注入し、連続鋳造を行った。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査した。

第5図に示すように耐火材6を直径10mmの粒状に成形したもの80kgを、鋳造開始前にタンディッシュ1内に投入し、タンディッシュとともに予熱した後、低炭素アルミキルド鋼の溶鋼の注入を開始した。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査した。鋳造初期の鋳片内の介在物量が減少する。

例5

第6図に示すように低炭素アルミキルド鋼の連続鋳造において、取鍋交換時に、前鋼終了後ロングノズル2下端を溶鋼3に浸漬して、ノズル内に直径5mmの粒状に成形した耐火材6を50kg投入した後、次鍋の溶鋼注入を開始した。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査した。継目部の介在物量が減少した。

例6

第7図に示すように厚み40mm、大きさ200mm角のボード状に成形した耐火材10をタンディッシュ1の低炭素アルミキルド鋼の溶鋼3の表面を覆うように浮上させた。介在物量が低減し、フラック

耐火材を浮遊させることによって介在物量が減少するが、2mm径より小さいと、介在物中に耐火材成分と同じ物が検出されることがある。また、50mmより大きな粒では介在物減少効果が低減している。また、CaF₂が20%を越えると耐火材が軟化し、耐火材と同じ組成の介在物が検出されるようになり、またタンディッシュの壁の溶損量が大きくなる。

例3

第4図に示すようにタンディッシュ内に直径25mmの導通口を50mm間隔で有する堰7、7'の2枚を200mm離して設置し、CaF₂を含有する耐火材6を導通口より大きな粒(直径30mm)に成形し、堰間に充填し、上から蓋9をし、浮上しないようにした後、低炭素アルミキルド鋼の溶鋼を通過させて4チャージを注入し、連続鋳造を行った。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査した。堰を設置していないストランドに較べて介在物量が減少する。

例4

スやタンディッシュスラグが原因と思われる介在物も検出されなかった。また、空気による酸化の発生を示す鋼中窒素の増加も求められなかった。一方、厚み20mmのボードにしたものを浮遊させると溶鋼温度の低下が10℃大きい。

例7

石灰質耐火材をコーティングしたタンディッシュ壁の表面に0.05~5mm厚に塗布した。鋳造終了後の鋳片内の非金属介在物指数を調査し、塗布によって介在物量が低減した。厚み0.1mm以下ではほとんど変わらない。また、厚み3mm以上では耐火材組成と同様の介在物が検出される。

第1表 本発明の実施例と効果

		本発明の実施例								比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
化学組成	CaO	82.4	40.0	29.3	47.7	26.4	37.2	13.8	37.5	32.2	36.8	8.7	20.7	88.4	1.3
	MgO	9.7	53.4	62.3	39.0	58.6	44.8	69.2	37.3	38.8	23.4	84.6	75.8	3.3	92.1
	CaF ₂	0.1	1	2.8	4.8	8	9.7	9.7	13.6	18.5	28.2	0	0	0	0
配	石灰質クリンカーA			64		60		30	30			15			
	石灰質クリンカーB	93			40				25	35			46	100	
	石灰質クリンカーC		63		20		60				60				
合	マグネシアクリンカー	6.9		27.5	34.0	30.0		58.0	23	37.0			56		100
	軽量マグネシアクリンカー		35.8				28.0				5.0	82.0			
	石灰石								5						
成	ドロマイトクリンカー			5						5		3.0			
	ホタル石	0.1	1.2	3.5	6.0	10.0	12.0	12.0	17.0	23.0	35.0				
	有機質短繊維 (古紙叩解物)	(1)	(1)	(1)		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	
無機質短繊維 (セピオライト)		(2)			(2)		(1)	(1)	(2)						(1)
	結合剤					(3)	(2)	(2)	(2)		(3)	(3)		(2)	(3)
	ケイ酸ソーダ	(2)	(1)	(3)	(2)					(3)			(3)		
リソ	リン酸ソーダ	(2)	(1)	(3)	(2)										
	アルミナ吸収量 (wt%)	1.4	1.5	1.9	2.9	4.6	5.1	4.7	7.2	8	8.5	0.2	0.5	1.1	1
	耐消化性	+2.13	-0.1	+0.48	+1.38	-0.51	+0.50	-0.81	+0.61	+0.1	-0.98	-0.51	-0.40	+10.52	-0.72
例1	耐食性	23	23	21	19	17	16	17	13	12	10	29	27	25	30
	耐食性	1.11	1.21	1.31	1.25	1.41	1.43	1.41	1.53	2.14	2.68	1.20	1.09	1.36	1.00
	添加した粒状耐火材の直径 (mm)	—	—	—	—	—	1	3	40	60	—	—	—	—	40
例2	耐食性	—	—	—	—	—	20	18	23	25	—	—	—	—	30
	耐食性	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	28
	耐食性	—	—	—	—	—	48	—	—	—	—	—	—	—	110
例3	耐食性	—	—	—	—	—	31	—	—	—	—	—	—	—	65
	耐食性	—	—	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	30
	耐食性	—	—	—	—	—	0.05	2	5	10	—	—	—	—	—
例4	耐食性	—	—	—	—	—	26	20	19	25	—	—	—	—	20
	耐食性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	耐食性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

※ 配合組成において、()内の数値は外掛重量%。

第2表 耐火骨材の化学組成 (wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	CaF ₂
石灰質クリンカー (CaO ₂ 溶融形成品) A	0.3	0.1	0.1	45.2	54.3	—
B	0.8	0.6	3.6	91.1	3.4	—
C	0.7	0.4	2.2	63.7	32.7	—
マグネシアクリンカー	2.5	0.1	0.1	1.4	95.8	—
軽量マグネシアクリンカー	0.5	0.2	0.2	1.9	94.8	—
石灰石	0.1	—	—	55.5	1.2	—
ドロマイトクリンカー	0.9	0.1	0.9	23.5	74.0	—
ホタル石	10.3	0.7	0.4	—	0.1	83.7

第3表 鋼の化学組成 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Al
	0.04~0.06	0.01~0.02	0.2~0.3	0.01~0.02	0.01~0.02	0.04~0.06

(発明の効果)

本発明が提供する介在物除去用耐火材とそれを用いて介在物除去すると、溶鋼の介在物除去の大きな効果が得られ、介在物の少ない鋳片が製造でき、製品品質が向上する。また、ボード状にして浮遊させると、従来焼き初やフラックスによって行われてきた保温効果が得られるとともに、通常取鍋から流出してタンディッシュ溶鋼上に浮かんでいるスラグを吸着し、スラグ巻き込みによるスラグ起因の介在物も低減する。さらに、断気効果が得られ溶鋼の汚染が防止できる。

また、耐火材中にCaF₂を含有させることや石灰質クリンカー中のMgO成分を特定の範囲に限定することにより、耐消化性が向上する。

従来の石灰質耐火材よりも連続鋳造の品質、経済性を向上せしめることができ、本発明の産業的価値は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、CaF₂の割合とAl₂O₃吸着率の関係を示す図面、

第2図は、タンディッシュ壁のコーティング材および堰として使用した実施例の説明図、

第3図は、粒状に成形した耐火材を溶鋼表面に浮遊させた実施例の説明図、

第4図は、粒状に成形した耐火材を導通口を有する堰間に充填させた実施例の説明図、

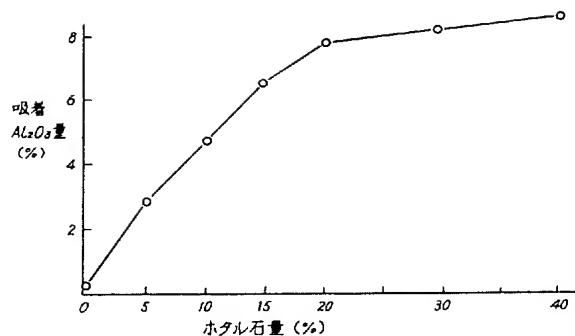
第5図は、粒状に成形した耐火材を、鑄造開始前にタンディッシュ内に投入し、溶鋼の注入を開始させた実施例の説明図、

第6図は、粒状に成形した耐火材を、取鍋交換時にノズル内に投入した後、次鍋の溶鋼注入を開始した実施例の説明図、

第7図は、板状に成形した耐火材を溶鋼表面に浮遊させた実施例の説明図、

1はタンディッシュ、2はロングノズル、3は溶鋼、4は浸漬ノズル、5はコーティング材、6は粒状耐火材、7は導通口を有する堰、8は堰、9は蓋、10はボード状に成形した耐火材。

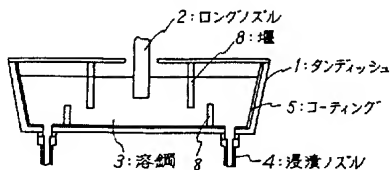
第1図



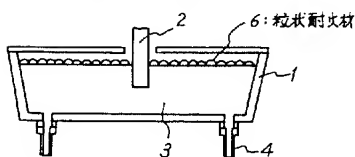
代理人 弁理士 吉 島

寧

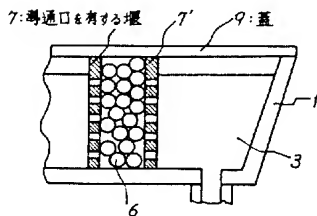
第2図



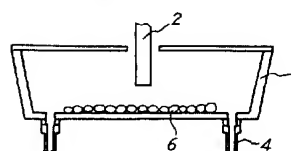
第3図



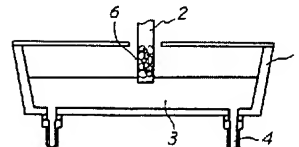
第4図



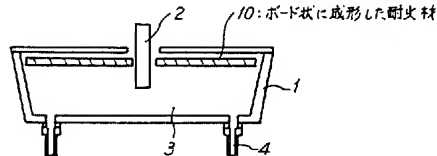
第5図



第6図



第7図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号
B 22 D	11/10	3 7 0 F	6411-4E
	41/02	A	8719-4E
C 04 B	35/02	A	8924-4G
	35/04	C	8924-4G
⑦発 明 者 為 廣 泰 造		兵庫県高砂市荒井町新浜 1-3-1	ハリマセラミック株式会社内
⑦発 明 者 山 口 恒 雄		兵庫県高砂市荒井町新浜 1-3-1	ハリマセラミック株式会社内

DERWENT-ACC-NO: 1991-299491

DERWENT-WEEK: 199141

COPYRIGHT 2010 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Refractory material for removing inclusions from steel
melt comprises calcium oxide, magnesium oxide and
calcium fluoride

INVENTOR: ASO S; MATSUZAKI T ; TAMEHIRO T ; YAMAGUCHI T ;
YAMAMURA H

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON STEEL CORP[YAWA] , HARIMA
CERAMIC KK[HARIN]

PRIORITY-DATA: 1989JP-338093 (December 28, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 03198953 A	August 30, 1991	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03198953A	N/A	1989JP-338093	December 28, 1989

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B22D11/10 20060101
CIPS	B22D11/108 20060101
CIPS	B22D11/11 20060101

CIPS	B22D11/111 20060101
CIPS	B22D11/112 20060101
CIPS	B22D11/116 20060101
CIPS	B22D11/117 20060101
CIPS	B22D41/02 20060101
CIPS	C04B35/04 20060101
CIPS	C04B35/043 20060101
CIPS	C04B35/057 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03198953 A

BASIC-ABSTRACT:

Refractory material comprises (by wt.) 9-90% CaO, 9-80% MgO, 0.1-15% CaF₂ as main components. Also claimed is a refractory material comprising (by wt.) 30-95% of calcareous clinker composed of grains having a CaCO₃ layer on the IR surface, 0.1-20% of fluorite, and balance of at least one of magnesia clinker, limestone, dolomite clinker, and spinel clinker, with a proper amt. of a binder. The calcareous clinker pref. contains 70% or less MgO to impart resistance against slaking.

USE/ADVANTAGE - Provides a calcareous refractory material for use as inner structures of tundishes as well as for granular or platy additives. @(7pp Dwg. No.0/7)

TITLE-TERMS: REFRACTORY MATERIAL REMOVE INCLUSION
STEEL MELT COMPRISE CALCIUM OXIDE
MAGNESIUM FLUORIDE

DERWENT-CLASS: L02 M22 P53

CPI-CODES: L02-E; M22-G03G2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1278U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1991-129627

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1991-229454